

④

HC-5CR

BEST AVAILABLE COPY

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-100919

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和63年(1988)5月6日

B 01 D 53/36  
B 01 J 23/72  
29/14

1 0 2

C-8516-4D  
A-7918-4G  
A-6750-4G

審査請求 未請求 発明の数 3 (全6頁)

⑮ 発明の名称 排ガス浄化方法及び触媒

⑯ 特 願 昭61-247958

⑰ 出 願 昭61(1986)10月17日

⑱ 発 明 者	藤 谷	義 保	愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 株式会
			社豊田中央研究所内
⑱ 発 明 者	村 木	秀 昭	愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 株式会
			社豊田中央研究所内
⑱ 発 明 者	近 藤	四 郎	愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 株式会
			社豊田中央研究所内
⑱ 発 明 者	福 井	雅 幸	愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 株式会
			社豊田中央研究所内
⑲ 出 願 人	株式会社豊田中央研究		愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1
	所		
⑳ 代 理 人	弁理士 高橋 克彦	外1名	

明 細 書

1. 発明の名称

排ガス浄化方法及び触媒

2. 特許請求の範囲

(1) 銅を含有する触媒を用意し、酸化雰囲気中、炭化水素の存在下で上記触媒に窒素酸化物を含有する排ガスを接触させることにより、排ガス中の窒素酸化物を除去することを特徴とする排ガス浄化方法。

(2) 窒素酸化物を含有する排ガスを酸化雰囲気中、炭化水素の存在下で銅を含有する触媒に接触させて、次いで上記排ガスを酸化触媒に接触させることにより、排ガス中の窒素酸化物を除去することを特徴とする排ガス浄化方法。

(3) 排ガス中の窒素酸化物を酸化雰囲気中で除去するための触媒であって、銅をアルミナ、シリカ、ゼオライト等の多孔質担体に担持してなることを特徴とする排ガス浄化触媒。

(4) 上記多孔質担体はモノリス担体からなり、

該モノリス担体の前段部に銅が担持されており、後段部に酸化触媒が担持されてなる特許請求の範囲第(3)項記載の排ガス浄化触媒。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、自動車等の内燃機関、硝酸製造工場等から排出される排ガス中の窒素酸化物を効率よく除去する方法及び触媒に関する。

(従来の技術)

近年、自動車等の内燃機関、硝酸製造工場等より排出される排ガス中には、窒素酸化物( $\text{No}_x$ )の有害成分が含まれ、大気汚染の原因となっている。そのため、この排ガス中の窒素酸化物の除去が種々の方面で検討されている。

従来、この窒素酸化物の除去方法として、排ガスを触媒に接触させて行なう触媒除去方法がある。この方法においては、触媒表面上に排ガス中の窒素酸化物を吸着すると共に該窒素酸化物を窒素と酸素とに解離させる。それと同時に解離した酸素を、一酸化炭素あるいは水素等の還元物質

と反応させて、最終的に窒素酸化物を除去する。

上記従来技術における窒素酸化物除去用触媒としては、アルミナ、シリコン、ゼオライト等の多孔質体から成る担体に銅、パラジウム、白金、ロジウム等の金属を担持してなるものが用いられている(例えば、特開昭51-11063号、特開昭51-23474号、特開昭53-86693号)。

しかしながら、前記従来方法において、アンモニア、一酸化炭素、水素等の還元性物質を完全に酸化して水( $H_2O$ )や炭酸ガス( $CO_2$ )に変換するのに必要な酸素量よりも過剰な酸素が含まれる状態、すなわち酸化雰囲気では、酸素と還元性物質とが優先的に反応してしまい、そのため、窒素酸化物より解離した酸素は還元性物質と反応することができず、窒素酸化物の解離(除去)は進行しない。

例えば、自動車の排ガスの場合、燃料に対する空気の割合(空燃比)が大きくなると、未燃焼成分を完全燃焼させるのに必要な量より過剰な酸素が含まれるようになり、このような酸化雰囲気

の触媒であって、銅をアルミナ、シリカ、ゼオライト等の多孔質担体に担持してなることを特徴とするものである。

以下、本発明をより詳細に説明する。

本発明は、酸化雰囲気中において、銅を含有する触媒が排ガス中の窒素酸化物と炭化水素との反応を選択的に促進させることを見い出したことに基づくものである。

本発明にかかる排ガス浄化用触媒は、銅(Cu)を含有してなるものであり、該銅は、多孔質担体に担持されてなる。

上記多孔質担体としては、アルミナ、シリカ、シリカ/アルミナ、ゼオライト等が挙げられ、これらのうちの1種または2種以上を使用する。また、多孔質担体の形状としては、粒状、ハニカム状等が挙げられる。

上記多孔質担体への銅の担持量は、多孔質担体1gに対して0.1~50gの範囲内とするのが好ましい。担持量が0.1g未満では前記効果が得られにくく、50gを超えても担持量に見合うた

ては、前記のごとき、窒素酸化物の除去は促進されない。

#### (発明の目的)

本発明は、上記従来の問題点を解消し、酸化雰囲気において、効率よく窒素酸化物を除去する方法及び触媒を提供しようとするものである。

#### (発明の構成)

本第1発明の排ガス浄化方法は、銅を含有する触媒を用意し、酸化雰囲気中、炭化水素の存在下で上記触媒に窒素酸化物を含有する排ガスを接触させることにより、排ガス中の窒素酸化物を除去することを特徴とするものである。

本第2発明の排ガス浄化方法は、窒素酸化物を含有する排ガスを酸化雰囲気中、炭化水素の存在下で銅を含有する触媒に接触させて、次いで上記排ガスを酸化触媒に接触させることにより、排ガス中の窒素酸化物を除去することを特徴とするものである。

また、本第3発明の排ガス浄化触媒は、排ガス中の窒素酸化物を酸化雰囲気中で除去するため

の効果は得られない。

また、上記多孔質担体に銅を担持させる方法としては、次のようにして行なうのが望ましい。すなわち、硝酸塩、酢酸塩等の銅の化合物を水、アルコール等の溶媒に溶かし、該溶液中に上記多孔質担体を浸漬して担体中に該溶液を含浸せしめ、次いで乾燥後加熱することにより上記担体中に銅を含浸担持させる。

排ガス中の窒素酸化物の除去は、上記銅含有触媒を用い、上記触媒に、酸化雰囲気中、炭化水素の存在下で排ガスを接触させることにより行なう。

上記酸化雰囲気とは、排ガス中に含まれる一酸化炭素、水素、及び炭化水素と、本処理において添加する炭化水素の還元性物質を完全に酸化して $H_2O$ と $CO_2$ に変換するのに必要な酸素量よりも過剰な酸素が含まれる状態を示す。例えば、自動車等の内燃機関から排出される排ガスの場合には、空燃比が大きい状態(リーン領域)である。

この酸化雰囲気中において、銅を含有する触

媒は、炭化水素と酸素との反応よりも炭化水素(HC)と窒素酸化物(NO<sub>x</sub>)との反応(以下式に示す。)を優先的に促進させて、窒素酸化物を除去する。



存在させる炭化水素としては、排ガス中に残留する炭化水素でもよいが、上記反応を生じさせるのに必要な量よりも不足している場合あるいは排ガス中に全く炭化水素が含まれない場合には、外部より炭化水素を添加するのがよい。なお、上記必要炭化水素量よりも過剰の炭化水素が存在する方が上記反応がより促進する。

上記炭化水素の存在量としては、100～5000 ppm(CBに換算した場合の濃度)が望ましい。

また、銅含有触媒は、窒素酸化物を除去する活性は高いが、排ガス中に含まれる一酸化炭素(CO)、炭化水素等を酸化する活性は低いので、更に上記一酸化炭素、炭化水素等を除去するために、窒素酸化物の除去後、酸化触媒に排ガスを接触さ

配した反応器と、酸化触媒を配置した反応器を用意して、上記銅含有触媒の反応器を排ガスの上流側(前段)に、また酸化触媒の反応器を下流側(後段)に配置する方法がある。また、この方法に用いる触媒として、モノリス担体(一体型担体)の排ガス流入側に銅を担持し、上記担体の排ガス流出側に酸化触媒を担持したものがある。この触媒であれば、ひとつの担体によって、排ガス中の窒素酸化物の除去と炭化水素及び一酸化炭素の除去とを行なうことができる。

上記銅含有触媒からなる触媒層の反応温度としては、300～600℃の範囲内が好ましく、また酸化触媒を使用する際の酸化触媒層の反応温度としては、200～800℃の範囲内が好ましい。

また、排ガスを触媒層へ導入する空間速度(3V)としては、銅含有触媒の触媒層へ導入する場合には、1.000～10.000 hr<sup>-1</sup>、また酸化触媒の触媒層へ導入する場合にも1.000～10.000 hr<sup>-1</sup>の範囲内が好ましい。

また、自動車等の内燃機関からの排ガスを浄

せてもよい。

上記酸化触媒としては、Pt、Pd、Rh等が挙げられ、これらのうちの1種または2種以上を使用する。また、酸化触媒は、アルミナ、シリカ、ゾルコニフ等の多孔質担体に担持して用いるのがよい。この場合の酸化触媒の担持量としては、多孔質担体1gに対して、0.1～1.0gの範囲内とするのが好ましい。該担持量が0.1g未満では前記効果が得られにくく、また1.0gを超えても担持量に見合うだけの効果の向上は得られない。

本発明の排ガスの浄化方法を具体化した例として、反応器内に前記銅含有触媒を配置しておき、該反応器中に排ガスを導入することにより銅含有触媒と排ガスを接触させて、その後浄化された排ガスを反応器より取り出す方法がある。この際、上記反応器は酸化雰囲気にすると共に、炭化水素量が不足する場合には反応器中に炭化水素を供給する。

また、銅含有触媒と酸化触媒とを使用して排ガスを浄化する方法の例としては、銅含有触媒を

化する場合には、銅含有触媒、あるいはこれと酸化触媒とを排気マニホールドの下流に配置するのがよい。

また、本発明にかかる銅含有触媒及び酸化触媒とも、粒状体、ペレット状体、ハニカム状体等、その形状、構造は問わない。

なお、本発明は、自動車等の内燃機関のみならず、硝酸製造工場、各種の燃焼設備などの窒素酸化物を含有する排ガスの浄化に利用することができる。

#### (発明の作用及び効果)

本発明によれば、酸素が過剰に存在する酸化雰囲気において高効率で排ガス中の窒素酸化物を除去することができる方法及び触媒を提供することができる。

これは、本発明にかかる銅含有触媒が炭化水素の存在下で窒素酸化物と炭化水素との反応を優先的に促進させるためである。

また、上記銅含有触媒を用いて窒素酸化物を除去された排ガスを更に酸化触媒に接触させるこ

とにより、未反応のCOとHCとを酸化除去することができると。

#### (実施例)

以下、本発明の実施例を説明する。

#### 実施例1.

まず、以下のよう本発明に係る銅含有触媒を調製した。

80℃の0.5mol/lの硝酸銅水溶液100ccにY型ゼオライト(ユニオン・カーバイド社製)500gを24時間浸漬後、水洗した。この操作を5回繰り返したのち、110℃、12時間乾燥後、600℃、空气中にて3時間焼成して本発明にかかる触媒(試料№1)を調製した。なお、該触媒中の銅の担持量は2wt%であった。

また、比較のため、硝酸パラジウムの硝酸塩水溶液に上記と同様のゼオライトを浸漬して、上記と同様にして乾燥、焼成を行ない、パラジウムが担持した比較用触媒(試料№C1)を調製した。なお、該触媒中のパラジウムの担持量は0.2wt%であった。

場合には、O<sub>2</sub>、転化率の軸上に位置し、ほとんどHC-NO<sub>x</sub>の反応が起こらないことがわかる。

#### 実施例2.

硝酸銅水溶液に表に示した多孔性担体を含浸し、常法により本実施例の試料№2~5を調製した。また、比較のために表に示した金属を担持した比較触媒試料№C2~C5を同様にして調製した。

反応は実施例1と同じ装置、条件下にて、NO:1000ppm、CO:0.3%、プロピレン1500ppm(THC濃度)、O<sub>2</sub>:2.1%、CO<sub>2</sub>:1.2%、H<sub>2</sub>O:5%、残部N<sub>2</sub>のガスを触媒層に導きNOの転化率を測定した。結果を表に示した。

表より本実施例の触媒は比較触媒よりNO転化率が高いことが分かる。

(以下省略)



次に、上記2種類の触媒について、以下のようHC-NO<sub>x</sub>反応とHC-O<sub>2</sub>反応の選択性を調べた。

触媒700を内径18mmの石英製反応器(固定床流通式)に充填した。該触媒層を400℃に加熱し、空間速度(SV)3万hr<sup>-1</sup>でNO1000ppmとO<sub>2</sub>2%の混合のN<sub>2</sub>バランスのガスを反応器内に導入した。それと同時に、プロピレンを0~1800ppm(炭素数(CH<sub>4</sub>))に換算した場合の濃度:THC濃度の段階的に反応器に導入した。その際のNOとO<sub>2</sub>との転化率を測定した。その結果を図に示す。図中のプロットにおいて左から右に行くに従い、反応器に導入するプロピレンが増加し、また対角線はHC-NO<sub>x</sub>反応とHC-O<sub>2</sub>反応とHC-O<sub>2</sub>反応の選択性が50%であることを示す。

図より本実施例にかかる触媒(試料№1)を用いた場合には、対角線よりはるか上に位置し、HC-NO<sub>x</sub>反応の選択性に優れることがわかる。それに対して、比較触媒(試料№C1)を用いた

表

触媒	成分	担体	担持量(wt%)	NO転化率%	
2	Cu	γ-アルミナ	5	15	本 発 明
3	Cu	シリカ	5	20	
4	Cu	シリカアルミナ	5	10	
5	Cu	L型ゼオライト	5	25	
C2	Co	γ-アルミナ	5	0	
C3	Mn	γ-アルミナ	5	0	比 較 例
C4	Pt	γ-アルミナ	5	0	
C5	Rh	γ-アルミナ	5	0	

#### 実施例3

本実施例では、実エンジン排気によりNO<sub>x</sub>の転化率を調べた。

実施例1の触媒試料№1を1.9gの触媒コンバータに充填し、200ccのエンジンを空燃比A/F=18(リーン)、回転数1500rpm、マニホールド真空400mmHgで運転し、NO<sub>x</sub>の転化率を測定した。触媒コンバータへの排気ガスの流入温度は400℃であり、NO<sub>x</sub>の濃度は

1500 ppmであった。その時のNO<sub>x</sub>転化率は40%であり、比較例として実施例1の触媒試料№C1を同様に実験した場合は全くNO<sub>x</sub>は減少しなかった(転化率0%)。

この様に本発明による排気浄化方法は酸素が過剰に存在する酸化雰囲気にてNO<sub>x</sub>を効率よく浄化できることが分かる。

#### 実施例4

本実施例では、実エンジン排気流の上流(前方)にCu触媒を、その下流(後方)に酸化触媒を設置し、NO<sub>x</sub>、CO、HCの転化率を調べた。

実施例1の触媒試料№1を1.9ℓの触媒コンパターに充填し、排気マニホールド側に、実施例1の触媒試料№C1を1.9ℓの触媒コンパターに充填し、設置した。その後、2000ccのエンジンをA/F=18(リーン)、回転数2000rpm、マニホールド負圧350mmHgで運転し、NO<sub>x</sub>、CO、HCの転化率を測定した。触媒コンパターへの排気ガスの流入温度は500℃であり、NO<sub>x</sub>の濃度は2000ppm、CO濃度は0.2%、

焼成した。担体へのコート量は約2.5gであった。上記モノリス担体の後段部にはγ-アルミナ粉末(佐友化学製のEHA-24を粉砕したもの)80部と上記アルミナゾル20部とを混合したスラリーを上記と同様にコートした。担体へのコート量は約3gであった。

前段部へのCuの担持は実施例1の触媒№1と同様にして行った。また、後段部へのPdの担持は実施例1の比較用触媒№C1と同様にして行った。触媒成分の担持量はCuが0.24wt%、Pdが0.03wt%であった。

反応条件はNO<sub>x</sub>:1000ppm、CO:0.3%、プロピレン:1500ppm(THC濃度)、O<sub>2</sub>:2.5%、CO<sub>2</sub>:10%、H<sub>2</sub>O:10%、残部N<sub>2</sub>のガスを500℃で加熱した触媒に50ℓ/分の流量で導入した。その際の、NO<sub>x</sub>転化率は30%、CO転化率は98%、プロピレン転化率は99%であった。

比較のために、上記触媒の後段部だけを切り取り、該後段部を用いて上記と同様に実験した結果、

THC濃度は1500ppmであった。その時のNO<sub>x</sub>転化率は45%、CO転化率は99%、HC

~~濃度は1500ppmであった。~~の転化率は98%であった。比較例として実施例1の触媒試料№C1を触媒試料№1の替わりに充填し、同様に実験した場合は全くNO<sub>x</sub>は減少せず、COとHCの転化率は実施例と同様であった。

この様に本発明による排気浄化方法は酸素が過剰に存在する酸化雰囲気にてNO<sub>x</sub>を効率よく浄化できることが分かる。

#### 実施例5

本実施例は、モノリス担体の前段部にCu触媒を、後段部に酸化触媒であるPdを担持した触媒を調製し、NO<sub>x</sub>、CO、HCの転化率を調べた。

コーンファイト製の400 $\frac{1}{8}$ インチのモノリス担体(日本碍子製、直径30mm、長さ50mm、重さ約15g)の前段部(約25mm)にY型ゼオライト(Union Carbide製SK-40)80部と日産化学製アルミナゾル(AB200)20部を混合、スフリーとしたものをコートし、500℃で

NO<sub>x</sub>転化率は0%であり、CO転化率は95%、プロピレン転化率は96%であった。

この様に本発明による排気浄化方法は酸素が過剰に存在する酸化雰囲気においてNO<sub>x</sub>を効率よく浄化できることが分かる。

#### 4. 図面の簡単な説明

図は、実施例1におけるNO<sub>x</sub>転化率とO<sub>2</sub>転化率を示す図である。

出 願 人

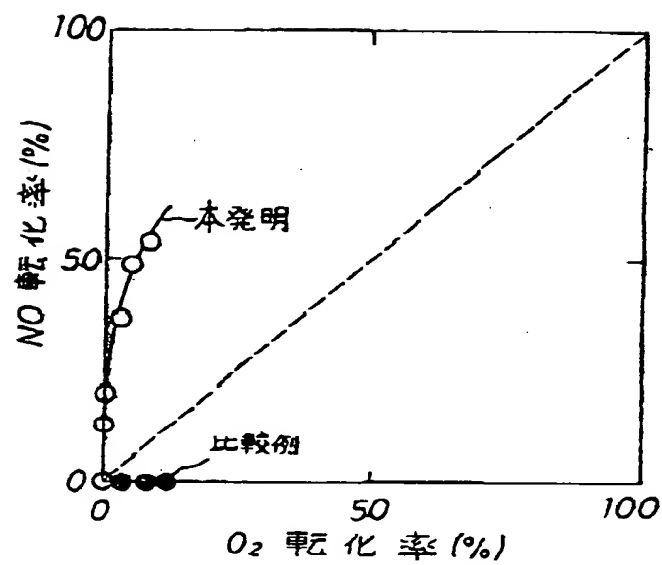
株式会社 豊田中央研究所

代 理 人

弁 理 士 高 等 律 彦

(外2名)





**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☒ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**